

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040897

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C07F 9/6574

C07F 3/06

C08K 3/08

C08K 5/5313

C08L101/00

(21)Application number : 2001-224796

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2001

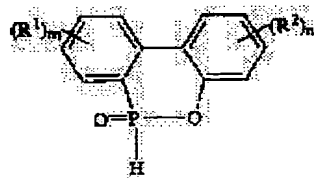
(72)Inventor : SHIMIZU MINAKO  
SATO KAZUNORI  
YASUDA SHIGERU  
TAKEUCHI HIDEO

## (54) ORGANIC PHOSPHORUS COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermoplastic resin having excellent color tone containing an organic phosphorus composition mainly composed of a DOP which forms no complex when it reacts with an organic compound, capable of being added to a thermoplastic resin with a high weighing accuracy, enabling easy homogeneous mixing and further enabling discoloring prevention.

**SOLUTION:** An organic phosphorus composition is mainly composed of an organic phosphorus compound expressed by general formula (1) (wherein, R1 and R2 are each an organic group or a halogen atom; m and n are each an integer of 0-4; and when m or n is an integer of 2-4, R1 and R2 may be same to or different from each other). The organic phosphorus composition has a bulk density of  $\leq 2.00$  cm<sup>3</sup>/g. The thermoplastic resin composition containing the organic phosphorus composition and having excellent transparency and coloring property is provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

9/11

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40897

(P2003-40897A)

(43) 公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコト* (参考)
C 0 7 F	9/6574	C 0 7 F	9/6574 A 4H048
	3/06		3/06 4H050
C 0 8 K	3/08	C 0 8 K	3/08 4J002
	5/5313		5/5313
C 0 8 L	101/00	C 0 8 L	101/00
審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-224796(P2001-224796)

(22) 出願日 平成13年7月25日(2001.7.25)

(71) 出願人 000003160  
東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 清水 美奈子  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 万紀  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

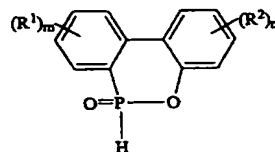
(72) 発明者 安田 滋  
大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機リン系組成物およびそれを含有する樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 DOPを有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成せず、熱可塑性樹脂に添加混合する時に、計量精度が向上し、かつ容易に均一混合が可能となり、



(式中、R¹ 及びR² は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹ 及びR² はそれぞれ同一又は異なっていてよい。) で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物であって、該有

着色防止を可能とし色調の良好な熱可塑性樹脂を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1) :

【化1】

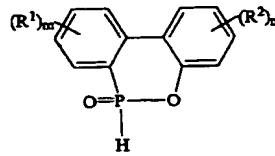
(1)

FP04-0105- DOWO-NC
04.7.-6
SEARCH REPORT

機リン系組成物の嵩密度が2.00cm³/g以下であることを特徴とする有機リン系組成物。および該有機リン系組成物を含有する透明性、着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物である。

## 【特許請求の範囲】

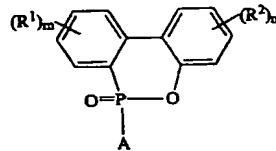
【請求項1】 一般式(1)：



(式中、R¹ 及びR² は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹ 及びR² はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。)で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物であって、該有機リン系組成物の嵩密度が2.00cm³/g以下であることを特徴とする有機リン系組成物。

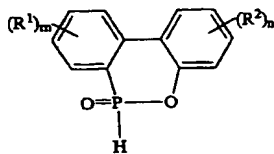
【請求項2】有機リン系化合物以外の化合物として、当該有機リン系化合物に対し、二価金属量として、二価金属量≤30ppmの範囲の二価金属化合物を含有してなる請求項1記載の有機リン系組成物。

【請求項3】二価金属が亜鉛である請求項1記載の有機



(式中、R¹ 及びR² は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹ 及びR² はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。また、AはR¹ 及びR² と同一又は異なる有機基を示す。)で表される有機リン系化合物に誘導してなる有機リン系組成物。

【請求項7】請求項1～6に記載の有機リン系組成物を



(式中、R¹ 及びR² は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹ 及びR² はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。)で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物に関し、さらに詳しくは該組成物の嵩密度が2.00cm³/g以下の

## 【化1】

(1)

10 リン系組成物。

【請求項4】ハロゲン化合物の含有量が、前記有機リン系化合物に対し、ハロゲン原子量として、250ppm以下である請求項1～3のいずれかに記載の有機リン系組成物。

【請求項5】前記有機リン系化合物以外に実質的に有機化合物を含有しない請求項1～4記載の有機リン系組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の有機リン系組成物中の有機リン系化合物を、一般式(4)：

20 【化2】

(4)

含有する透明性、着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般式(1)：

【0002】

【化3】

(1)

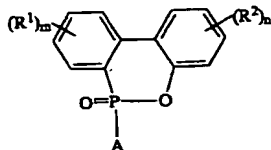
有機リン系組成物に関するものである。

【0003】また、本発明は、前記有機リン系組成物中の前記一般式(1)で示される有機リン系化合物を、一般式(4)：

【0004】

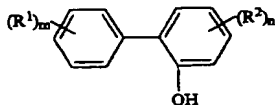
【化4】

3

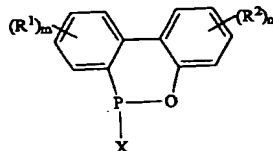


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。また、 $A$ は $R^1$ 及び $R^2$ と同一又は異なる有機基を示す。)で表される有機リン系化合物に誘導してなる有機リン系組成物に関する。

【0005】さらに本発明は、一般式(4)を主成分として含有してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。前記一般式(1)または一般式(4)で示される有機リン系化合物を含有してなる有機リン系組成物は、たとえば、高分子化合物原料、潤滑油、有機化合物の酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、殺虫剤、着色防止剤、重合開始剤などの各種の用途に使用される。特に一般式(1)で表される化合物は熱可塑性樹脂の添加剤、可塑剤、好ましくは酸化防止剤として優れている。また、純度があがることにより、オレフィン系ポリマーの重合開始剤としても効果がある。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。)で表されるオルソフェニルフェノール系化合物(以下、当該化合物をOPPともいう)に三ハロゲン化リン( $PX_3$  :  $X$ はハロゲン原子を示す)等のリン化合物を反応させ、



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。 $X$ はハロゲン原子を示す。)で表される化合物(以下、当該化合物をDOP-Xともいう。)を製造し、次いでDOP-Xを加熱下に水により加水分解する方法により製造している。

【0010】しかし、かかる方法においては、DOP-Xを製造する際に用いるフリーデル・クラフツ型触媒である塩化亜鉛等の亜鉛化合物が、得られるDOP中に残存する。当該亜鉛化合物等の二価金属化合物は、DOPを他の有機化合物と反応させる際にDOPとコンプレックスを形成して、不溶物を形成するため、二価金属含有量の少ないDOPが望まれている。

4

(4)

【0006】

【従来の技術】従来より、前記一般式(1)で表される、6-オキソ-(6H)-ジベンゾ-(c, e)

(1, 2)-オキサホスホリンに代表される有機リン系化合物(以下、当該化合物をDOPともいう。)は、特公昭47-1643号公報、特公昭49-45397号公報、特公昭50-1799号公報、また最近では、特開平10-1490号公報、特開平7-145185号公報、特開平8-99983号公報、特表平10-510545号公報などに記載の製造方法により記載されている。

【0007】すなわち、DOPは、一般式(2) :

【0008】

【化5】

(2)

さらに塩化亜鉛等のフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式(3) :

【0009】

【化6】

(3)

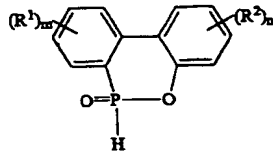
【0011】また得られた一般式(1)の化合物はフロック状であり、熱可塑性化合物に混合する場合粉碎する必要がある、このため均一混合が十分にできず、透明性、着色防止に対して不十分であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、DOPを有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成せず、熱可塑性樹脂に添加混合する時に、計量精度が向上し、かつ容易に均一混合が可能となり、着色防止を可能とし色調の良好な熱可塑性樹脂を提供することを課題とするものである。

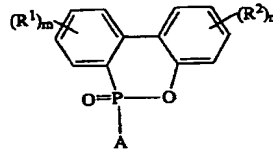
50 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、DOPから誘導された化合物を微粉末状にすることにより前記目的を達成



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$ 及び $n$ は0～4の整数を示し、 $m$ または $n$ が2～4の整数の場合に $R^1$  及び $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているもよい。) で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物であって、該有機リン系組成物の嵩密度が $2.00\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする有機リン系組成物。

②有機リン系化合物以外の化合物として、当該有機リン系化合物に対し、二価金属量として、二価金属量 $\leq 30\text{ ppm}$ の範囲の二価金属化合物を含有してなる前記①記載の有機リン系組成物。



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$ 及び $n$ は0～4の整数を示し、 $m$ または $n$ が2～4の整数の場合に $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているもよい。また、 $A$ は $R^1$  及び $R^2$  と同一又は異なる有機基を示す。) で表される有機リン系化合物に誘導してなる有機リン系組成物。

③前記①～③に記載のリン化合物を含有する透明性、着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物である。

【0014】本発明において、前記DOPを主成分とする有機リン系組成物中には、通常、製造で生じるハロゲン化合物が残存するが、当該ハロゲン化合物の含有量は、DOPに対し、ハロゲン原子量として、 $250\text{ ppm}$ 以下とするのが好ましい。DOPに対する、ハロゲン原子量は少ない程よく、 $150\text{ ppm}$ 以下とするのがより好ましい。ハロゲン原子量を低減させることにより、他の添加剤と組み合わせる時に着色防止の効果を顕著に発現させる。また、前記DOPを主成分とする有機リン系組成物に、DOPの原料であるOPP等のDOP以外の有機化合物を実質的に除去したものは、高度に白色であり、減圧蒸留などの熔融精製工程を特に必要とせず、精製工程の簡略化が可能である。また、かかる有機リン系組成物は、通常、粉末状を呈し、粉末状物は取り扱い

しうることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、①一般式(1)：

【化7】

(1)

③二価金属が亜鉛である前記①記載の有機リン系組成物。

④ハロゲン化合物の含有量が、前記有機リン系化合物に対し、ハロゲン原子量として、 $250\text{ ppm}$ 以下である前記①～③のいずれかに記載の有機リン系組成物。

⑤前記有機リン系化合物以外に実質的に有機化合物を含有しない前記①～④記載の有機リン系組成物。

⑥前記①～⑤のいずれかに記載の有機リン系組成物中の有機リン系化合物を、一般式(4)：

【化8】

(4)

が容易であり計量精度があがり、特に嵩密度が $2.00\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $1.82\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下なら有機溶媒への溶解も迅速になり溶解性も良好であり生産性に優れる。なお、DOP以外の有機化合物を実質的に含有していないとは、有機リン系組成物が粉末状を呈する程度に、有機リン系組成物中のDOPの純度が高いことをいい、たとえば、有機リン系組成物におけるDOP以外の有機化合物の含有量が $10000\text{ ppm}$ 以下の場合をいう。

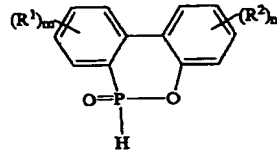
【0015】本発明のDOPの製造方法においては、加水分解工程における、DOP-Xと水の割合は等モル比に設定することにより、ハロゲン化水素ガスを含む廃液(たとえば、塩酸廃液等)の生成がなくなり、しかもハロゲン化水素ガスを定量的に分離でき、DOP中のハロゲン化合物の含有量を低減できる。また、得られたDOPの純度を向上するための、精製工程(b)として、DOPをさらに加水分解し、脱水環化する工程を設けることにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物をより効果的に除去できる。

【0016】また、DOP-Xの製造にあたり、原料である粗OPPを有機溶媒で洗浄して高純度化する工程(c)を施すことにより、DOP-X、DOP中の目的

化合物以外の有機化合物の含有率を低減でき、DOP-X、DOPの純度を簡易な操作により向上することができる。

【0017】さらに、DOP-Xに精製工程(a)を施した後に、加水分解する工程を施すことにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物の除去や、DOP中の亜鉛化合物の含有量等の調整により有効に行うことができる。

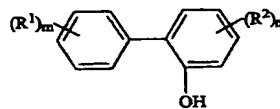
【0018】また前記DOPを主成分とする有機リン系



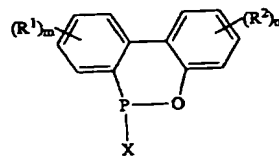
(式中、R¹及びR²は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹及びR²はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。)で表される有機リン系化合物(DOP)を主成分とする有機リン系組成物は、その調製法は特に制限されるものではない。

【0021】なお、本発明において多少含有される二価金属化合物としては、各種の亜鉛化合物、マンガン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物、銅化合物、鉄化合物、コバルト化合物などが挙げられる。

【0022】なお、前記一般式(1)中のR¹、R²の



(式中、R¹、R²、n、mは前記と同じ。)で表されるオルソフェニルフェノール誘導体(OPP)に三ハロゲン化リン(PX₃:Xは塩素原子または臭素原子等のハロゲン原子を示す)等のリン化合物を反応させ、さ



(式中、R¹、R²、n、mは前記と同じ。Xはハロゲン原子を示す。)で表される化合物(DOP-X)を製造する。前記OPPと三ハロゲン化リンのモル比(OPP:三ハロゲン化リン)は、通常1:1～2程度、好ましくは1:1.1～1.5程度である。

組成物中の有機リン系化合物から誘導される、一般式(4)で表される有機リン系誘導体は、DOPに各種の用途に応じて適宜に有機基(A)を導入したDOP誘導体であり、リン原子含有量は15000ppm以下、さらには6500ppm以下とするのがより好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1):

【0020】

【化9】

(1)

有機基としては、たとえば、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～4程度のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、シクロアルキル基等の炭化水素基、当該アルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基に対応するアルコキシ基、アリールオキシ基等、カルボキシ基またはそのエステル基等の各種のものを例示でき、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等を例示できる。DOPの調製は、たとえば、一般式(2):

【0023】

【化10】

(2)

らにフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式(3):

【0024】

【化11】

(3)

【0025】三ハロゲン化リンとしては三塩化リン、三臭化リンがあげられるが、通常、三ハロゲン化リンとしては、三塩化リンが用いられる。なお、本発明の有機リン系組成物に残存するハロゲン化合物の殆どは、三ハロゲン化リンに由来するため、三ハロゲン化リンとして三

塩化リンを用いた場合のハロゲン化合物含有量は、塩素化合物含有量である。

【0026】フリーデル・クラフツ型触媒としては、通常、塩化亜鉛を用いるのが好ましいが、塩化亜鉛以外にも塩化第一銅、塩化第二銅、塩化スズ、塩化水銀、塩化鉄などの金属ハロゲン化合物、そのほかに、金属亜鉛、金属アルミニウム、金属銅またはこれらの金属酸化物で反応系内においてハロゲン化合物に変化しうるものを用いることができる。

【0027】前記触媒の使用量は、本発明の有機リン系組成物が少なくとも前記所定量の二価金属化合物を含むように用いるが、通常は、OPP100重量部に対し0.05～3部程度、好ましくは0.1～1部程度である。

【0028】反応温度は、通常、30～250℃程度、好ましくは50～230℃程度で、あり、反応時間は反応温度、触媒使用量等他の反応条件によるが、通常3～35時間程度、好ましくは5～15時間である。反応の終了は、反応進行に伴って発生するハロゲン化水素ガスがなくなった時点とする。

【0029】次いで、DOP-Xを加熱下に水により加水分解することによりDOPを製造する。加水分解の反応温度は、50～250℃程度、反応時間は1～10時間程度である。

【0030】水の使用割合は、DOP-Xの等モル相当量以上であれば特に制限はないが、DOP-Xと水を等モル相当比で反応させた場合には、ハロゲン化水素ガスを含む廃液（たとえば、塩酸廃液等）の生成がなく、しかもハロゲン化水素ガスを定量的に分離でき、好ましい。DOP-Xと水を等モル比で反応させる方法では、DOP-Xと水をモル比で1：1の割合で反応させ、反応により生成するハロゲン化水素ガスをその生成速度に合わせて除去しながら反応させる。加水分解反応の終了は、反応進行に伴って発生するハロゲン化水素ガスがなくなった時点とする。

【0031】一方、加水分解に過剰量の水を用いた場合には、DOPはさらに加水分解されるため、DOPの加水分解物を単離した後に、DOPの加水分解物を加熱脱水環化してDOPにする。加熱脱水環化は、通常10～15kPa程度の減圧下、110～180℃程度で行う。

【0032】また、前記加水分解は、有機溶媒の存在下に行うこともできる。有機溶媒としては、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。有機溶媒の使用量は原料OPP100重量部に対し1000重量部程度以下、好ましくは500重量部以下である。

【0033】このようにして、通常、DOPが製造されるが、本発明の有機リン系組成物は、かかるDOPの製

造工程において、得られるDOP中に前記所定量の二価金属化合物が含まれるように、またハロゲン化合物、DOP以外の有機化合物の含有率が少なくなるように調製される。

【0034】本発明有機リン系組成物は、嵩密度が2.00cm<sup>3</sup>/g以下の微粉末状であることを必須としているが、有機リン系組成物を微粉末状にする手段としては、粉碎等の他、以下に示す方法により、有機リン系組成物中の不純物を除去することにより、有機リン系組成物を微粉末状物で取得しうる。

【0035】たとえば、前記DOPの製造方法において、(a) DOP-Xを製造した後に精製する方法、

(b) DOP-Xを加水分解した後に精製する方法により、前記本発明の有機リン系組成物を調製することができる。

(a) DOP-Xを製造した後に精製する方法では、触媒残渣およびハロゲン化合物を除去可能であり、得られる有機リン系組成物中の二価金属化合物の含有量を調整できる。またOPPに含まれる不純物も除去できる。

(a)の精製方法としては、具体的には得られたDOP-Xを、(a1)有機溶媒で洗浄する方法、(a2)減圧蒸留する方法、(a3)再結晶する方法等があげられる。(a1)有機溶媒で洗浄する方法に用いる有機溶媒としては、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。これらのなかでも、トルエンがOPP中の不純物をよく溶解し好ましい。有機溶媒の使用量は、通常、DOP-Xに対して0.05重量%以上であり、少量の有機溶媒によりDOP-Xを洗浄できる。有機溶媒の使用量の上限に制限はないが、通常、DOP-Xに対して50重量%以下とするのが適当である。洗浄精製はDOP-Xに有機溶媒を所定量添加して攪拌溶解した後に、上澄みを除去することにより行う。(a2)減圧蒸留する方法は、133Pa程度の減圧下、220～250℃程度で行う。(a3)再結晶する方法は、アルコール等で再結晶することにより行う。これら精製(a)のなかでも、(a1)の操作が簡易であり好ましい。

(b) DOPを加水分解した後に精製する方法では、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物を除去して、DOPの純度を向上させる。こうして得られたDOPは、高純度白色で微粉末状を呈する。(b)の精製は、DOP-Xの加水分解に過剰量の水を用いた場合には、DOPの加水分解物を単離した後に、これを加熱脱水環化するため、DOPの加水分解物に精製を(b1)施す。精製したDOPの加水分解物は白色結晶になる。

【0036】また、DOPの加水分解物の精製(b1)は、加水分解時の有機溶剤の存在の有無により、それに

応じた精製を適宜に行う。たとえば、加水分解時に有機

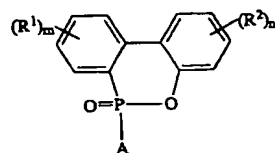


溶剤が存在しない場合 (b1-1) には、DOPの加水分解物を蒸留する方法、再結晶する方法、アルカリ金属水酸化物を添加して加熱した後、脱色処理して、さらに酸析する方法等によりDOPの加水分解物の精製を行う。蒸留する方法、再結晶する方法は、精製(a)と同様の方法を採用できる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があげられ、脱色処理には活性炭、活性白土等が用いられ、酸析には硫酸、塩酸等が用いられる。

【0037】加水分解時に有機溶剤が存在する場合 (b1-2) には、水層を分離した後、必要に応じて加圧加熱下に油層を水で数回洗浄し、さらに油層から残留水分を除去した後、脱色処理することにより精製を行う。さらに必要により、水洗浄、有機溶媒洗浄、ろ過を行い、DOPの加水分解物の精製を行う。なお、脱色処理は上記同様の方法を採用できる。

【0038】一方、DOP-Xと等モル相当量の水を用いて加水分解反応を行った場合には、反応生成物としてDOPが得られるため、反応終了後、得られたDOPに精製(b2)を施す。DOPの精製(b2)は、DOPに有機溶媒を加えて冷却した後、生成物をろ過し、さらに有機溶媒で洗浄する方法、蒸留する方法、再結晶する方法などにより行うことができる(b2-1)。また、DOP-Xと等モル相当量の水を用いた加水分解反応により得られたDOPは、前記DOPの精製(b2-1)を施すことができる他に、得られたDOPに、さらに温水を添加して加水分解し、DOPを加水分解物に変換して(b1:b1-1、b1-2のいずれも)と同様の精製を施すことができる(b2-2)。この場合には、DOPの加水分解物は、精製(b2-2)の後、脱水環化する。なお、DOPの精製(b2)は、DOPに精製

(b1)を施した後に、さらに施すこともできる。これら精製(b)のなかでも、得られたDOPを、さらに加水分解した後、DOPの加水分解物に精製を施してから脱水環化する方法が好ましい(b2-2)。(b2-2)における精製手段としては(b1-1)と同様の操作が好ましい。特に、かかる精製を、DOP-Xと等モル相当量の水を用いて、加水分解反応を行うと塩酸廃水がなく、また効果的にDOPの加水分解精製を行うこと



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0~4の整数を示し、mまたはnが2~4の整数の場合にR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ同一又は異なる

ができDOPの純度を向上できる。

【0039】上記方法の他、(c)原料として高純度のOPPを用いる方法によれば、DOP以外の有機化合物の含有率を低減できる。高純度のOPPの調製は、通常、純度80%以上のOPPを、有機溶媒で洗浄することにより行う。有機溶媒としては、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。これらのなかでも、トルエンがOPP中の不純物を最もよく溶解し好ましい。有機溶媒の使用量は、通常、OPPに対して0.05重量%以上であり、少量の有機溶媒によりOPPを洗浄できる。有機溶媒の使用量の上限に制限はないが、通常、OPPに対して50重量%以下とするのが適当である。洗浄精製はOPPに有機溶媒を所定量添加して攪拌溶解した後に、上澄みを除去することにより行う。なお、OPPの合成方法は、特開昭50-18444号公報、特開昭55-33417号公報、特開昭56-20533号公報、特開昭62-4442号公報、特開平5-201904号公報などに記載されているが、これらの方法では、OPPの出発原料であるジベンゾフラン、o-シクロヘキセニルシクロヘキサン、2-シクロヘキシルフェノールなどが、得られるOPP中に不純物として残存している。

【0040】DOPを主成分としてなる本発明有機リン系組成物は、上述のような製法により、嵩密度2.00cm<sup>3</sup>/g以下の微粉末状のものを得ることができるが、得られた本発明有機リン系組成物の融点は116±3℃、二価金属含有量、特に亜鉛金属の含有量は30ppm以下、好ましくは15ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下である。また塩素含有量も200ppm以下、好ましくは150ppm以下である。つまり、本発明組成物の純度は99.5%以上、さらには99.9%以上が好ましく、限りなく一般式(1)で示される有機リン化合物単独に近いものであるが、嵩密度2.00cm<sup>3</sup>/g以下の微粉末状を呈していることを特徴とするものである。

【0041】このようにして得られる本発明有機リン系組成物中のDOPは、一般式(4)：

【0042】

【化12】

(4)

っていてもよい。また、AはR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>と同一又は異なる有機基を示す。)で表される有機リン系化合物に誘導される。

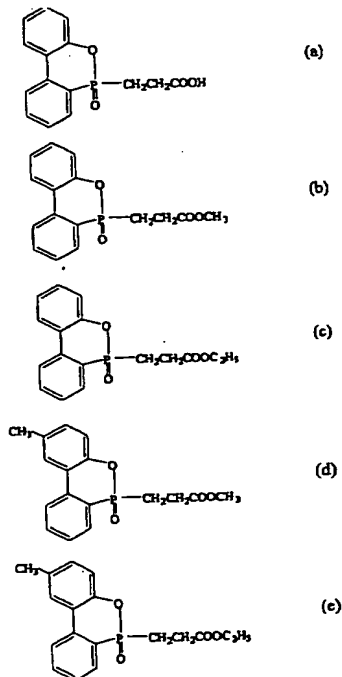
【0043】DOPの一般式(4)で表される有機リン系化合物への誘導は、たとえば、DOPを、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸系化合物にマイケル付加反応させる方法、アルデヒド化合物、カルボニル化合物等に付加させる方法、オキシラン化合物に付加する方法、DOPとフリーデル・クラフツ反応しうるフェノール系化合物等の芳香族系化合物を反応させる方法、DOPと脱水縮合しうる水酸基等を有する化合物を反応させる方法により合成できる。

【0044】なお、一般式(4)において有機基(A)は、特に制限されず、また有機基(A)は誘導体に直接導入されるものに限られない。有機基(A)が官能基を有する場合には、DOPに官能基を有する有機基(A)を導入する際にまたは導入した後に、当該官能基にさらに有機化合物等を反応させたものを含む。

【0045】かかる有機基(A)を有する一般式(4)で示される有機リン系化合物としては、具体的には、下記化学式(a)~(z)、( $\alpha$ )~( $\delta$ )で表されるものを例示できる。

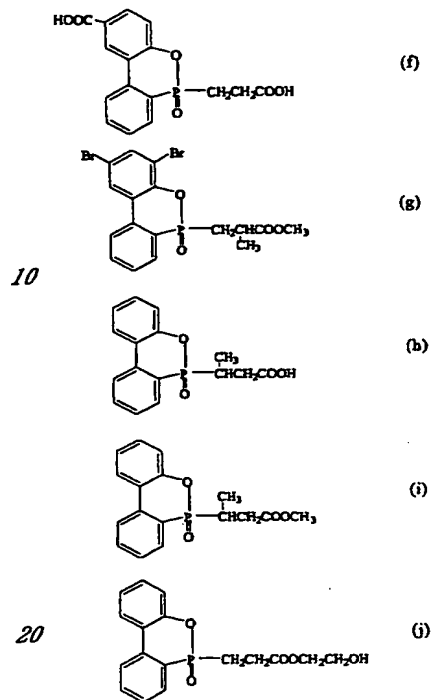
【0046】

【化13】



【0047】

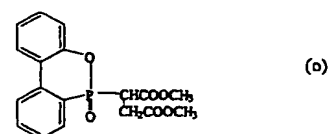
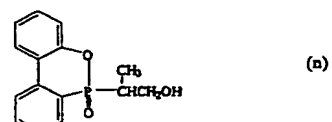
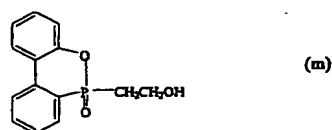
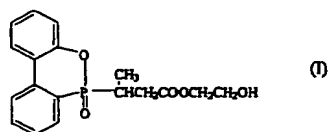
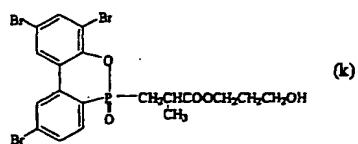
【化14】



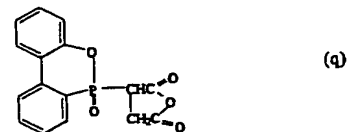
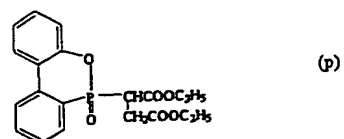
【0048】

【化15】

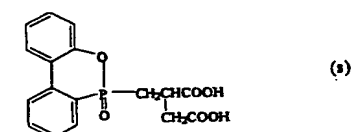
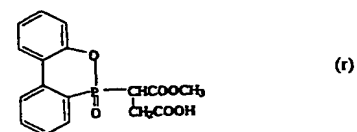
15



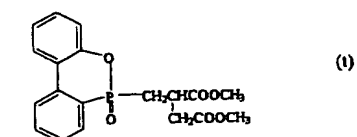
16



10



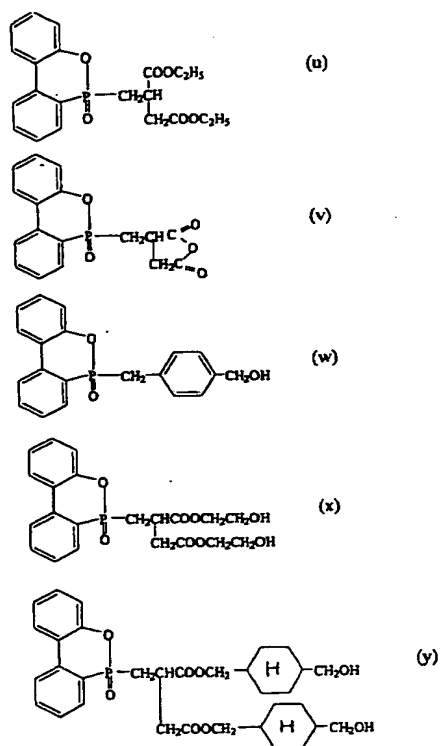
20



30

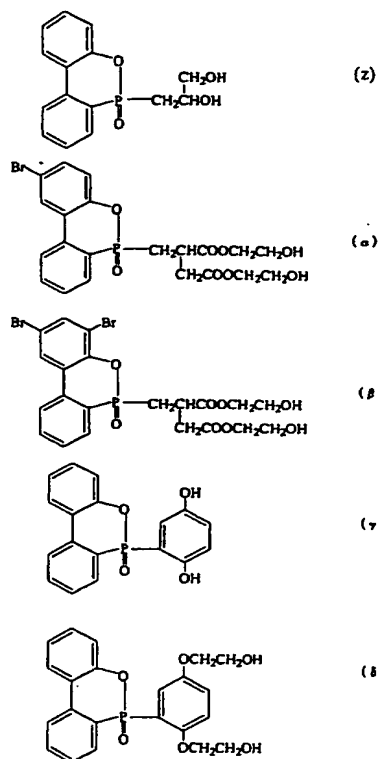
[0049]  
[化16]

[0050]  
[化17]



【0051】

【化18】



【0052】次に、本発明有機リン系組成物は、たとえば、高分子化合物原料、潤滑油、有機化合物の酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、殺虫剤、着色防止剤、重合開始剤などの各種の用途に使用される。特に一般式(1)で表される化合物は熱可塑性樹脂の添加剤、可塑剤、好ましくは酸化防止剤として優れている。この場合の本発明に供せられる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、メタクリル酸・スチレン共重合樹脂、メタクリル樹脂、ブタジエン・スチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂またはそれらのアロイ樹脂などが例示される。エポキシ樹

脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック等のジグリシジルエーテル化合物、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のテトラグリシジル化合物のような公知なエポキシ樹脂を単独または混合して使用することができる。また、硬化剤としては有機酸無水物、ポリアミン系化合物、フェノール系化合物など通常使用されるものが例示される。

【0053】さらに本発明において、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐候性付与剤から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐候性付与剤1重量部あたり0.01~10重量部の一般式(1)または(2)であらわされるアルキルホスフィン酸化合物とを配合した場合に特に耐着色性に優れた熱可塑性樹脂が得られる。

【0054】たとえば、具体的に併用する添加剤としては、ヒンダードアミンの場合、ポリ〔{(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕(チバガイギー社商品名でキマソープ944LD)、コハク酸ジメチル-1-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物(チバガイギー社商品名でチヌビン622LD)、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)(チバガイギー社商品名でチヌビン144)などがある。

【0055】含窒素ヒンダードフェノールでは、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸(日本サイアナミド社商品名サイアノックス1790)あるいは、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸(チバガイギー社商品名でIR3114)などがある。

【0056】金属塩ヒンダードフェノールでは、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジツルモノ-エチル-ホスホネートのカルシウム(IR1425WL)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジツルモノ-エチル-ホスホネートのニッケル(チバガイギー社商品名でイルガスターブ2002)、あるいは、同上化合物のマグネシウム塩などがある。

【0057】フェノール系では、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシル) ベンゼン (チバガイギー社商品名でIR1330)、ペンタエリスリチルテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (チバガイギー社商品名でIR1010) などがある。

【0058】ヒンダードフェノール系では、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (スミライザーBHT)、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕-メタン (スミライザーBP-101)、3, 9-ビス〔2-3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンなどがある。

【0059】硫黄系安定剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート (DLTDP)、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート (DSTDP)、ペンタエリスリトールテトラキス(β-ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどがある。

【0060】これら添加剤の配合量としては、高分子重合体100重量部に対して、これらの耐候付与剤から選ばれた少なくとも1種を配合し、0.01重量部以上10重量部以下、好ましくは0.01重量部以上8重量部以下配合し、さらにかつ下記一般式(1)または(2)であらわされるアルキルホスフィン酸化合物をこれらの耐候付与剤に対して0.01重量部以上10重量部以下、好ましくは0.01重量部以上8重量部以下配合して耐着色を持たせるとともに透明性にも優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。詳細な機構はわからないが、特に本発明の有機リン系化合物を少量添加することにより他の添加剤の効果を顕著に発揮させることが推測される。嵩密度が2.00cm<sup>3</sup>/g以下、好ましくは1.82cm<sup>3</sup>/g以下にすることにより、熱可塑性樹脂への均一混合が容易となることも1要因と考えられる。

【0061】さらに本発明の有機リン系化合物は単独でポリオレフィン系の重合開始剤としても有効である。また通常のラジカル開始剤と併用することにより更に効果が顕著となる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンの重合にも寄与する。

【0062】

【実施例】次に本発明を実施例を用いて具体的に説明す

るが、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。なお、各例中「部」「%」はいずれも重量基準である。また、本発明における嵩密度は、試験管に計量した1gの微粉末DOPをいれて、その時の容積を読み取り、それを嵩密度とした。

【0063】実施例1-1 (DOP組成物の合成)

純度95%の粗オルソフェニルフェノール(OPP) 1000部にトルエン4.9部を添加して室温で約1時間攪拌し、上澄み液を除去した。次いで、オルソフェニルフェノール1000部と三塩化リン1009部を、モル比1:1.25の割合で反応釜に添加し、室温で1時間混合後、5時間かけて150℃まで昇温させると塩化水素が発生した。これに塩化亜鉛5.9部を添加し、200℃で4時間反応させて、6-クロロ(6H)-ジベンゾ(c, e)(1, 2)-オキサホスホリン(DOP-X)を得た。得られたDOP-Xにトルエン500部を添加して室温で約1時間攪拌し、上澄み液を除去して、DOP-Xの精製を行った。さらに、これにオルソフェニルフェノールとのモル比で1:1となるように水77部を添加し、またトルエン1000部を添加して加水分解を還流状態下に行うとともに、発生する塩化水素ガスを除去した。次いで50~60℃の温水2000部を添加し、攪拌した後、水層を分離し、さらに水1000部で洗浄を5回行った。その後、油層中の水分を共沸脱水した後、活性炭処理を行い、次いで、これに水2000部を添加し溶解して冷却した後、固形物を取り出し、さらに水1000部で洗浄した。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して粉末状の6-オキソ(6H)-ジベンゾ(c, e)(1, 2)-オキサホスホリン(DOP)を得た。なお、ろ液からもさらにDOPを回収できた。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量は、原子吸光分析およびイオンクロマト測定法により測定した。不純物の有機化合物の含有量は、NMR分析、IR分析により定量した。また嵩密度等の測定結果を表1に示す。

【0064】実施例2-1

実施例1-1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施すことなく加水分解反応まで実施例1-1と同様の操作を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

【0065】実施例3-1

実施例1-1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる洗浄を2回繰り返した以外は、実施例1-1

と同様にして粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0066】実施例4-1

実施例1-1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施すことなく加水分解反応まで実施例1-1と同様の操作を行い、しかもその後の水洗浄の回数を2回に変更した以外は実施例1-1と同様にして粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0067】実施例5-1

実施例1-1において、OPPにトルエンによる処理を施すことなく、しかもDOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施さないこと以外は実施例1-1と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して塊状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0068】実施例6-1

実施例1-1において、OPPにトルエンによる処理を施さないこと以外は実施例1-1と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0069】

#### 【比較例】比較例1-1

実施例1-1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる精製を行わなかったこと以外は実施例1-1

と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物にトルエン1000部を添加して冷却した。次いで生成物を冷却して固形生成物をろ過して取り出した後、トルエン300部で洗浄し、粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0070】比較例2-1

実施例1-1において、DOP-Xの製造までは同様の操作を行った。次いで、水8000部を加え、過剰の水の存在下に加水分解を還流状態下に行った。その後、生成物を冷却して、白色粒状物をろ過した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して塊状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0071】実施例1-2~6-2 (DOPの添加)

実施例1-1~6-1で得られたDOPをブライトのポリエステルへ5重量部混合して、バンバリミキサーおよびロールミルを使用してペレットを作成し、これをスクリュウタイプ射出成型機で試験片を作成し、ASTM-D-1003の方法に従って、全光線透過率を測定した。その結果を表1に示した。また、ブライトのポリプロピレンにDOPを0.5部とキマソープ944LD、DSTD T、IR1425WLを各々0.1重量部添加混合して、バンバリミキサーおよびロールミルを使用してエステルと同様の方法でペレットを作成したものをPP-Aとした。また、同様にして、DSTD T、IR1010を各々0.1重量部添加混合したものをPP-Bとした。

#### 【0072】比較例1-2~2-2

比較例1-1、1-2のDOPを使用して実施例1-1~6-1と同様のサンプルを作成して全光線透過率を測定した。以上の実施例、比較例の結果を表1に示す。

#### 【0073】

【表1】

DOP	項目	実施例1-1	実施例2-1	実施例3-1	実施例4-1	実施例5-1	実施例6-1	比較例1-1	比較例2-1
	重鉛含有量(ppm)	10	5	11	20	2	3	2400	1
	塩素原子含有量(ppm)	50	12	15	18	7	9	2350	220
	不純物含有量(%)	0	0.1	0	0	3	1	5	5
	形状	微粉末	微粉末	微粉末	微粉末	微粉末	微粉末	粉末	塊状
	嵩密度 cm <sup>3</sup> /g	1.82	1.81	1.79	1.8	1.77	1.95	2.05	2.2
ポリエステル組成	項目	実施例1-2	実施例2-2	実施例3-2	実施例4-2	実施例5-2	実施例6-2	比較例1-2	比較例2-2
	全光線透過率(%)	95	94	93	92	94	95	88	87
PP-A	着色性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	黄色味	黄色味
	全光線透過率(%)	97	96	96	95	97	98	89	88
PP-B	着色性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	黄色味	黄色味
	全光線透過率(%)	98	95	97	96	95	96	88	87
	着色性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	黄色味	黄色味

【0074】表1の結果からも明らかなように、本発明は、嵩密度が2.00 cm<sup>3</sup>/g以下の微粉末状有機リン系組成物を用いることにより、均一混合が可能とな

り、ポリエステル、ポリプロピレンに対する透過率が、改善されることができ、透明性ととも耐着色性にも優れているので、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 秀夫  
大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡  
績株式会社本社内

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA03 AB02 AB40 AB48  
AB49 AB80 VA66 VB20  
4H050 AA01 AA03 AB02 AB40 AB48  
AB49 AB50 AB60 AB80  
4J002 AC081 BB001 BC031 BC041  
BC051 BC061 BG031 BG101  
BN151 CD051 CD061 CD111  
CD131 CF061 CF071 CF161  
CG001 CG041 CL001 CM041  
CN031 DA107 EW136 EW146  
FD026 FD136 FD186